

*See English Equivalent
US 3,948,848*

CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITIONS

Same as JP52-20545

Publication number: JP52018755

Publication date: 1977-02-12

Inventor: ARAN EDOWAADO MINKU

Applicant: DOW CORNING

Classification:

- International: *C08L83/00; C08L83/04; C08L83/07; C08L83/00;* (IPC1-7): C08L83/04

- European: C08L83/04

Application number: JP19760001349 19760107

Priority number(s): US19750601781 19750804

Also published as:



US3948848 (A1)

NL7514697 (A)

GB1528974 (A)

FR2320331 (A1)

DE2553999 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP52018755

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



優先権	第一国の国名	第一国の出願日	出願番号
アメリカ合衆国	1975年8月22日	第10176/号	
主 張	19 年 月 日 第 号	19 年 月 日 第 号	19 年 月 日 第 号



特 許 願

特許庁長官 殿

昭和 57 年 / 月 7 日

1. 発明の名称

硬化可能なシリコン樹脂組成物

2. 発明者

居 所 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド、ノース
ワルド ロード 1952
氏 名 アラン、エドワード、ミンク (ほか 名)

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
名 称 ダウ、コーニング、コーポレーション

(代表者) レスリー、ジュニア、タイラー

国 籍 アメリカ合衆国 (ほか 名)

4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表) 氏 名
(6669) 弁 理 士 浅 村 皓 (ほか 3 名)

方 印 書

明 細 書

1. 発明の名称

硬化可能なシリコン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) モル%で、3.5乃至4.2モノフェニルシロキサン単位、0乃至1.2ジフェニルシロキサン単位、3.5乃至5.0ジメチルシロキサン単位及び8乃至1.5ビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) モル%で、8乃至1.5ジフェニルシロキサン単位、3.0乃至5.5メチル水素シロキサン単位、2.8乃至4.5ジメチルシロキサン単位及び5乃至1.2トリメチルシロキサン単位及び5乃至1.2トリメチルシロキサン単位の共重合体とのいずれの共重合体中81Hと81 ビニルが実質上化学量論量±10%存在するような量の混合物から本質上なる硬化可能な組成物。

(2) 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範囲(1)の硬化した組成物。

(3) 特許請求範囲(1)の(A)プラス(B)3.5乃至6.0重

①特開昭 52-18755

④公開日 昭52.(1977) 2.12

②特願昭 51-1349

②出願日 昭51.(1976) 1.7

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

6958 45

⑤日本分類

25(1)D81

⑤Int.Cl²

C08L 83/04

重量、0.08乃至0.32cmの平均長をもつグラスファイバー5乃至25重量%、及び2乃至8ミクロンの平均粒子径をもつ結晶性シリカ10乃至50重量%から本質的になる硬化可能な組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、無溶剤型シリコン樹脂類の分野に関するものである。無溶剤型シリコン樹脂は、溶剤で稀釈の必要なしに、表面に施すことができまたは含浸剤、カプセル化剤としても使用することができる樹脂である。無溶剤型樹脂類のうちで、81Hの81 ビニルへの付加によつて、硬化されるものが最も商業的に受け入れられる種類のものである。これらの樹脂類は、ふたつの主要の応用、すなわち、塗料とカプセル化剤に有用である。

具合のよい被覆用樹脂の製造に必要な樹脂の諸性質は具合のよい含浸剤、カプセル化剤製造に必要とされているものと異なっている。このことは熱的衝撃として知られる現象に関してはことに当てはまっている。熱的衝撃は広範囲に亘り、急激な温度変化に抵抗する樹脂の能力に関係する。樹脂が被覆

物として用いられるとき、本樹脂とベースになる下層、一般的には、金属層間の接触は、ふたつの表面にあり、つまり、樹脂と下層との間の膨張と収縮の差異により、本樹脂の一面にだけ歪力を残す。さらに、塗料用樹脂は、常に薄膜状であり、よく知られている通り、薄膜は厚膜より熱的衝撃をうけにくい。いつはり、電子工業分野に用いられるカプセル化、または、含浸用樹脂は、例えば、本樹脂とは、膨張係数が著るしく異なることも出来る部分品ではある樹脂^{（シリコン）}型^{（シリコン）}で埋められる^{（シリコン）}。このような状況では、温度の変動により塗装の場合、同一の樹脂上に置かれたよりも、本樹脂上に制限のないさらに大きな歪力を生ずる。この理由から塗装に例えば、牽引モーター類に使用するとき、著るしく満足な樹脂類でも、威気または電子工学装置用のポッティング、カプセル化用化合物としては、全々不適當である。

本発明の目的は、カプセル化剤樹脂として著るしく有用な充填または、非充填の何れの状況においても、改良された熱衝撃性をもつ無溶剤型シリ

安定性を改良することに関係している。すなわち、酸化による劣化に対抗する高温での組成物の安定性を改良することに関係している。

高度の加工は、塗装用に設計された無溶剤型樹脂類に、主として関係していることがアメリカ特許~~3,732,330~~に見られる。この種の樹脂類は、牽引モーター類の塗装に、高度に商業的成功を立証した。本特許に示された樹脂のある種の熱的衝撃抵抗は、厚膜内の架橋時、本文、後述の比較例結果によつて示されているように劣る。

1975年3月13日^{（出願の）} ~~テラシー・エ・ミンク~~と~~ゲレル・D.ミツチエル~~によつて登録された^{（特許出願）} ~~Gepending~~ アメリカ合衆国 ~~Application Serial~~ Number 558,026は、優れた熱衝撃抵抗をもつある種の速架橋性無溶剤型樹脂類に関係するものである。然し乍らこれらの樹脂類では、ビニル基と三SiH基は、三置換シリコン原子類に制限されている。ジメチルビニルシロキサン類とジメチル水素シロキサン類は、メチルビニルシロキサン類やメチル水素シロキサン類より、比較的、高

コン樹脂の製造方法である。

無溶剤型樹脂の配合について、考慮が必要な事柄のひとつは、ベースになる本樹脂の組成丈でなく、その架橋剤の組成である。例えば、同一のベース樹脂でもその架橋剤の組成によつては、全く異つた熱衝撃性を与えることができる。本発明樹脂の成功は、とくにジメチル含有量に関し使用される架橋剤類によるものである。

SiH-ビニル型の無溶剤型樹脂は、アメリカ特許~~2,915,497~~に示されているように、1956年以後公知である。本特許では、架橋剤は、フェニル含有メチル水素化合物で、ジメチルシロキサン含有の欠如しているものと規定している。

無溶剤樹脂の変性は、アメリカ特許~~3,631,220~~に示されているが、樹脂と架橋剤間の不適合性の問題は、ある種の α -メチルステリルで変性のオルガノポリシロキサン類を用いて解決された。本特許では、用いられる相溶剤の分子質に、ある種の臨界的制限がなければ、不適合性を生ずると述べている。さらに、本特許は、無溶剤型樹脂の熱

曲であり、これらの樹脂類の速架橋性は、カプセル化剤への応用については、いつも望ましいとは限らない。それ故に、より安価な有機シリコン無溶剤型樹脂が必要となり高温で架橋しても、いつはり優れた熱的衝撃抵抗をもつものが必要となつた。本申請書は樹脂の後者の型に関係する。

本発明は、(A)モル%で35乃至42のモノフェニルシロキサン単位、0乃至12のジフェニルシロキサン単位、35乃至50のジメチルシロキサン単位及び8乃至15のビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、(B)モル%で8乃至15のジフェニルシロキサン単位、30乃至55のメチル水素シロキサン単位、28乃至45のジメチルシロキサン単位、5乃至12のトリメチルシロキサンの共重合体との混合物であつて、SiHとSiビニルがいずれの成分も化学量論量 $\pm 10\%$ が存在するような量の混合物からなることを特徴とする硬化可能な樹脂状物質に関する。

本発明の組成物は、任意の常法で、SiHのSiビニルへの添加をおこす、例えば、過酸化物類、

ロジウム触媒類、より好ましい触媒類として出願人に、今迄知られている白金触媒類を用いて硬化する。これらの知られた触媒類は、木炭や塩素化白金炭上に分散された白金のような無機化合物類、または、白金または、塩素化白金炭のオレフィン類との複合体類、または、白金の不飽和有機シリコン化合物複合体類、または、白金-硫黄複合体類のような有機白金化合物類の何れでもよい。

当該樹脂の製造に用いられる触媒類は任意の希望方法で加えられる。一成分包装を望むときは、組成物の時期尚早の架橋を妨げるアセチレン系アルコール類などのインヒビター類を含ませたらよい。然し、二成分包装組成物が、商業化されており、一般的に(A)と(B)の混合物に、充填剤を加え、または充填剤を加えぬものが第一成分で、(A)と白金触媒との混合物を第二成分としている。これらの両成分は、それから、希望時間又まぜ、希望温度迄、一般的には、150℃以上に、加熱により、組成物が硬化される。

上述のように、本発明の樹脂類は、充填剤を用

いない場合、優れた衝撃抵抗が得られ、塗装または、含使用樹脂類の何れにも使用される。然しながら経済的または、ある場合には、熱的衝撃のふたつの見地から充填剤類を用いることは有効であり、好ましい充填剤としては、グラスファイバー類か微粉化結晶性シリカがよい。

かくして、本発明は(A)及び(B)合計の35乃至65重量%、0.08乃至0.32cmの長さの5乃至25重量%のグラスファイバー類、2乃至8ミクロンの結晶性シリカの10乃至50重量%から成立つことを特徴とする硬化可能な組成物に係する。さらに、より好ましい組成物としては、45乃至55重量%の(A)および(B)合計物、10乃至15重量%のグラスファイバー類、30乃至45重量%の微粉シリカである。本発明に用いられるグラスファイバー類は、0.08乃至0.32cmの平均長のハンマーミルで微粒化されたグラスファイバーが好ましい。0.16cmのファイバー類がより望ましい。これらのファイバー類は、市販されている。より好ましいシリカ充填剤としては、

2乃至8ミクロン、より好ましくは、2乃至5ミクロンの範囲の平均粒子径をもつ粉砕された石英である。これらの充填剤類も市販されている。

本発明の樹脂類、(A)及び(B)ともに、該当のクロロシラン類を一諸に加水分解し、ついで、ヒドロキシ含有を減じ、希望粘度へその樹脂をもたすため、製品の凝縮によつて製造するのが最良である。この加水分解と凝縮は、一般的に、炭化水素例えば、トルエン溶媒の存在下、逐行する。例えば、トルエン溶液内の混合クロロシラン類を水に加え、加水分解を完結させ、水層を分離しトルエン層は、向流で水の除去を行いつつ炭触媒の存在下還流する。

上述のとおり、本発明の組成物は、とくに電気または、電子工業装置のカプセル化剤に適切である。然し、これらはまた、塗装組成物類やシリコン樹脂類がふつう用いられるような他の用途にも用いられる。

本発明の組成物の熱的衝撃抵抗は、次の各種方法により試験される。触媒を加へた樹脂のサン

プルは、直径5.08cmのアルミ皿に置き脱気をして、¹マッセルワッシャー(washer) ²さいた ³点でゲル化する。 ⁴外径2.54cm、内径1.1cm、厚み0.16cmで6.6gの洗滌器を ⁵dish ⁶atop ⁷the ⁸go ⁹の中央へおく。 ¹⁰追加量の組成物を、それから皿へ汪ぎ洗滌器の完全カプセル化を行う。樹脂または、樹脂及び充填剤の全量は25gである。サンプル類は、空気循環炉内で架橋され、室温迄放冷後、皿より取出す。 ¹¹架橋化サンプルの破砕温度は、ふたつのテストの ¹²各々の間で変る熱的サイクリングによつて決定する。テスト(I)では、サンプルは、16時間、100℃で架橋し、ついで、炉内において、200℃迄加熱する。炉より取出し室温迄放冷する。冷却サンプルは、温度計付容器内へおき、容器を、ドライアイス浴へ浸漬する。このように温度を順次下げ、そのサンプルが、破砕される温度は、その瞬間の温度計をよみ記録する。

テスト(II)は、上述のように、洗滌器のカプセル化を含み、150℃、90分間で、サンプルを架橋化する。このサンプルを、架橋炉より取出し

直ちに、 -50°C 又は -75°C の何れかの冷却浴へ沈める。このサンプルを、それから $+150^{\circ}\text{C}$ と -50°C または、 -75°C の間を、規定サイクル数丈、または、分解が生ずる迄サイクルされる。サイ

下記の等量という言葉は、ベースになる樹脂と、架橋化剤^{とを}について、S1HとS1^でビニルの^{とを}~~40モル~~の等モル量になるような量を使用する^でという意味である。

次の実施例は、例証を示す丈で、追加^{特許}の請求範囲^{範囲}に^{通常に}当然叙述されている発明を限定^{下3のものとして解釈}して^{これ}構成すべきでない。

実施例 1

本実施例は、本発明の充填剤のない場合の樹脂の優秀性をアメリカ特許底3,732,330で示されている同様の塗装用樹脂との比較で示した。本発明樹脂は、40モル^{単位}のモノフエニルシロキサン、10モル^{単位}のジフエニルシロキサン、40モル^{単位}のジメチルシロキサン、10モル^{単位}のビニルメチルシロキサンからのベース樹

脂(A)から成立つ。用いられる架橋剤(B)は、10モル^{単位}のモノフエニルシロキサン、35モル^{単位}のジメチルシロキサン、45モル^{単位}のメチル水素シロキサン、10モル^{単位}のトリメチルシロキサンからの共重合体である。

比較としての樹脂は、37.5モル^{単位}のモノフエニルシロキサン、7.5モル^{単位}のモノメチルシロキサン、30モル^{単位}のジメチルシロキサン、20モル^{単位}のメチルビニルシロキサンと5モル^{単位}のトリメチルシロキサンの混合物で、これらは35モル^{単位}のジフエニルシロキサン、55モル^{単位}のメチル水素シロキサン、10モル^{単位}のトリメチルシロキサンから成立つ架橋剤と共に用いる。

これらの組成物の各成分は、適量の白金触媒と^{フッ素}マゼ、上述の^{フッ素}洗修器のカプセル化に使用する。各サンプルを、つぎに、上述の熱衝撃テスト(I)を行いその結果、本発明樹脂は、 -44°C の破碎温度をもつが、いつぼうの比較の樹脂は $+150^{\circ}\text{C}$ であることが判明した。

実施例 2

本実施例のベース樹脂は実施例1、の(A)である。本樹脂を下記の架橋剤類と等量にまぜ、どの場合でも、一定量の白金触媒を用い、ベース樹脂と架橋剤の組合わせが、ベース樹脂と架橋剤の50重量部の充填剤、2乃至3ミクロンの結晶性シリカ45重量部、0.08mmのハンマーミルで粉碎化の5重量部のグラスファイバーで配合されている。各配合物はそれから上記熱衝撃テスト(II)にかけ、結果は第一表に示す。

本実施例は、ジメチルシロキサンの架橋剤の臨界量を熱的衝撃に関し述べている。

実施例 3

本実施例は、実施例1の樹脂(A)と架橋剤(B)に、白金触媒と下記組合わせの充填剤を用いてある。各例とも、配合物は熱衝撃テスト(II)に用いられ、そのときの温度サイクルは、 $+150^{\circ}\text{C}$ から -75°C である。サンプル(1)は5回のサイクル後でも亀裂を生ぜず、配合(2)は10回サイクルでも亀裂を生じなかつた。

成 分	配合例(1)	配合例(2)
(A)	55	43
(B)	9	7
2~3ミクロン結晶性シリカ	10	37
0.16mmグラスファイバー類	25	12
黒 炭 料	1	1
白金触媒*	1	1

上記すべての量は重量部 * 0.4%重量の白金含有物

実施例 4

本実施例は、ジフエニルシロキサンを全々含まぬベース樹脂使用の例である。本実施例のベース樹脂は、40モル^{単位}のモノフエニルシロキサン、48モル^{単位}のジメチルシロキサン、12モル^{単位}のメチルビニルシロキサンの共重合体であつた。用いられた架橋剤は、実施例1の(B)であつた。この樹脂と架橋剤は、下記の充填剤に同量まぜ、上記テスト(II)に従い試験したところ、5回目のサイクル迄は、何等の亀裂を生じなかつた。配合は40重量部の樹脂と架橋剤の合計物、2乃至3ミ

クロン結晶形シリカの47重量部、0.16%のガラスファイバー類12重量部、黒炭料1重量部、白金触媒1重量部であつた。

架橋化樹脂はシヨアD硬度で60であつた。

第 一 表

モノフェニル シロキサン	ジメチル シロキサン	メチル水素 シロキサン	トリメチル シロキサン	サイクル数
35	0	55	10	失敗
10	15	65	10	"
10	20	60	10	"
10	25	55	10	"
10	30	50	10	3
10	35	45	10	3

代理人 浅 村 皓
外 3 名

5. 添付書類の目録

(1) 願 書 本	1通	(4) 委任状及氏の訳文	各1通
(2) 明 細 書	1通	(5) 優先権証明書及氏の訳文	1通
(3) 図 面	1通	(6) 出願審査請求書	1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

(2) 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル ダ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (7204) 弁理士 浅 村 皓
居 所 同
氏 名 (6926) 弁理士 寺 崎 孝 一
居 所 同
氏 名 (6772) 弁理士 西 立 人

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 5 / 年 3 月 3 / 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 5 / 年特許第 1349 号

2. 発明の名称

硬化可能なシリコン樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所
氏 名 (名 称) ダウ、コーニング、コーポレーション

4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル ダ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄

発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第 6 頁第 5 行～第 6 行

「SiH と……存在」を「共重合体 A と B との混合物中の SiH と Si ビニルとが等モル比(±10% 許容)で存在」に訂正する。

2. 特許請求の範囲

(1)(A) モル%で、35乃至42モノフェニルシロキサン単位、0乃至12ジフェニルシロキサン単位、35乃至50ジメチルシロキサン単位及び8乃至15ビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) モル%で、8乃至15ジフェニルシロキサン単位、30乃至55メチル水素シロキサン単位、28乃至45ジメチルシロキサン単位及び5乃至12トリメチルシロキサン単位の共重合体との

混合物から本質上なり、しかも共重合体AとBとの前記混合物中のSiHとSiビニルが実質上等モル比(±10%許容)で存在するような量であることを特徴とする硬化可能な組成物。

(2) 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範囲(1)の硬化可能な組成物。

(3) 特許請求範囲(1)の(A)ガラス(B)35乃至60重量%、0.08乃至0.32mmの平均長をもつガラスファイバー5乃至25重量%、及び2乃至8ミク

ロンの平均粒子径をもつ結晶性シリカ10乃至50重量%から本質的になる硬化可能な組成物。

①日本国特許庁
特 許 公 報

②特許出願公告

昭53-20545

③Int.Cl.² 識別記号 ④日本分類 庁内整理番号 ⑤公告 昭和53年(1978) 6月 27日
C 08 L 83/04 25(1) D 81 6779-45
C 08 K 3/36 25(1) A 211.11 6358-48
C 08 K 7/14 25(1) A 211.2 5358-48 発明の数 2

(全 4 頁)

1

2

⑥硬化可能なシリコーン樹脂組成物

⑦特 願 昭51-1349

⑧出 願 昭51(1976)1月7日

公 開 昭52-18755

⑨昭52(1977)2月12日

優先権主張 ⑩1975年8月4日⑪アメリカ
国(US)⑫601781

⑬発 明 者 アラン・エドワード・ミンク
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド・ノース・ワールド・ロード
1952

⑭出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーシ
ョン
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド

⑮代 理 人 弁護士 浅村 隆 外 3 名

⑯特許請求の範囲

1 (A) 35乃至42モル%のモノフエニルシ
ロキサン単位、0乃至12モル%のジフエニルシ
ロキサン単位、35乃至50モル%のジメチル
シロキサン単位及び8乃至15モル%のビニル
メチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) 8乃至15モル%のジフエニルシロキサン単
位、30乃至55モル%のメチル水素シロキサ
ン単位、28乃至45モル%のジメチルシロキ
サン単位及び5乃至12モル%のトリメチルシ
ロキサン単位の共重合体との

混合物から本質上なり、しかも共重合体AとB
との前記混合物中のSiHとSiビニルが実質上等
モル比(±10%許容)で存在するような量であ
ることを特徴とする硬化可能な組成物。

2 白金触媒を硬化剤として使用する特許請求範
囲1の硬化可能な組成物。

3 (A) 35乃至42モル%のモノフエニルシ
ロキサン単位、0乃至12モル%のジフエニルシ

ロキサン単位、35乃至50モル%のジメチル
シロキサン単位及び8乃至15モル%のビニル
メチルシロキサン単位の共重合体と、

(B) 8乃至15モル%のジフエニルシロキサン単
位、30乃至55モル%のメチル水素シロキサ
ン単位、28乃至45モル%のジメチルシロキ
サン単位及び5乃至12モル%のトリメチルシ
ロキサン単位の共重合体

との混合物(ただし、共重合体AとBは前記混
合物中のSiHとSiビニルが実質上等モル比(±
10%許容)で存在するような量である)の35
乃至60重量%、0.08乃至0.32 μ mの平均長を
もつグラスファイバー5乃至25重量%、及び2
乃至8ミクロンの平均粒子径をもつ結晶性シリカ
10乃至50重量%から本質的になる硬化可能な
組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、無溶剤型シリコーン樹脂類の分野に
関するものである。無溶剤型シリコーン樹脂は、溶
剤で希釈の必要なしに、表面に塗布することができま
たは含浸剤、カプセル化剤としても使用すること
ができる樹脂である。無溶剤型樹脂類のうちで、
SiHのSiビニルへの付加によつて、硬化される
ものが最も商業的に受け入れられる種類のもので
ある。これらの樹脂類は、ふたつの主要な応用、
すなわち、塗料とカプセル化剤に有用である。

具合のよい被覆用樹脂の製造に必要な樹脂の諸
性質は具合のよい含浸剤、カプセル化剤製造に必
要とされているものと異なっている。このことは熱
的衝撃として知られる現象に関してはことに當つ
ている。熱的衝撃は広範囲に亘り、急激な温度変
化に抵抗する樹脂の能力に関係する。樹脂が被覆
物としての用いられるとき、本樹脂とベースになる
下層、一般的には、金属層との接触は、ふたつの
表面にあり、つまり、樹脂と下層との間の膨張と
収縮の差異により、本樹脂の一面にだけ歪力を残
す。さらに、塗料用樹脂は、常に薄膜状であり、

(2)

特公 昭53-20545

3

よく知られている通り、薄膜は厚膜より熱的衝撃をうけにくい。いつばう、電子工業分野に用いられるカプセル化、または、含浸用樹脂は、例えば、本樹脂とは、膨張係数が著しく異なることがある部品ではある樹脂マトリックス内に埋め込まれる。このような状況では、温度の変動により塗装の場合、同一の樹脂上に置かれたよりも、本樹脂上に制限のないさらに大きな歪力を生ずる。この理由から塗装に例えば、牽引モーター類に使用するとき、著るしく満足な樹脂類でも、電気または電子工学装置用のボッティング、カプセル化用化合物としては、全々不適当である。

本発明の目的は、カプセル化剤樹脂として著るしく有用な充填または、非充填の何れの状況においても、改良された熱衝撃性をもつ無溶剤型シリコン樹脂の製造方法である。

無溶剤型樹脂の配合について、考慮が必要な事柄のひとつは、ベースになる本樹脂の組成でなく、その架橋剤の組成である。例えば、同一のベース樹脂でもその架橋剤の組成によつては、全く異つた熱衝撃性を与へることができる。本発明樹脂の成功は、とくにジメチル含有量に関し使用される架橋剤類によるものである。

SiH-ビニル型の無溶剤型樹脂は、アメリカ特許42,915,497に示されているように、1956年以後公知である。本特許では、架橋剤は、フェニル含有メチル水素化合物で、ジメチルシロキサン含有の欠如しているものと規定している。

無溶剤樹脂の変性は、アメリカ特許3,631,220に示されているが、樹脂と架橋剤間の不適合性の問題は、ある種のα-メチルステリルで変性のオルガノポリシロキサン類を用いて解決された。本特許では、用いられる相溶剤の分子量に、ある種の臨界の制限がなければ、不適合性を生ずると述べている。さらに、本特許は、無溶剤型樹脂の熱安定性を改良することに関係している。すなわち、酸化による劣化に対抗する高温での組成物の安定性を改良することに関係している。

高度の加工は、塗装用に設計された無溶剤型樹脂類に、主として関係していることがアメリカ特許3,732,330に見られる。この種の樹脂類は、牽引モーター類の塗装に、高度に商業的成功を立証した。本特許に示された樹脂のある種の熱的衝撃抵抗は、厚膜内の架橋時、本文、後述の比

4

較例結果によつて示されているように劣る。

1975年3月13日出願のアメリカ合衆国特許出願中558,026号は、優れた熱衝撃抵抗をもつある種の遠架橋性無溶剤型樹脂類に関係するものである。然し乍らこれらの樹脂類では、ビニル基と三SiH基は、三置換シリコン原子類に制限されている。ジメチルビニルシロキサン類とジメチル水素シロキサン類は、メチルビニルシロキサン類やメチル水素シロキサン類より、比較的、高価であり、これらの樹脂類の遠架橋性は、カプセル化剤への応用については、いつも望ましいとは限らない。それ故に、より安価な有機シリコン無溶剤型樹脂が必要となり高価で架橋しても、いつばう優れた熱的衝撃抵抗をもつものが必要となつた。本申請書は樹脂の後者の型に関係する。

本発明は、(A)3.5乃至4.2モル%のモノフェニルシロキサン単位、0乃至1.2モル%のジフェニルシロキサン単位、3.5乃至5.0モル%のジメチルシロキサン単位及び8乃至1.5モル%のビニルメチルシロキサン単位の共重合体と、(B)8乃至1.5モル%のジフェニルシロキサン単位、3.0乃至5.5モル%のメチル水素シロキサン単位、2.8乃至4.5モル%のジメチルシロキサン単位、5乃至1.2モル%のトリメチルシロキサンの共重合体との混合物であつて、共重合体AとBとの混合物中のSiHとSiビニルとが等モル比(±10%許容)で存在するような量の混合物からなることを特徴とする硬化可能な樹脂状物質に関する。

本発明の組成物は、任意の常法で、SiHのSiビニルへの添加をおこす、例えば、過酸化セレン、ロジウム触媒類、より好ましい触媒類として出願人に、今迄知られている白金触媒類を用いて硬化する。これらの知られた触媒類は、木炭や塩素化白金酸上に分散された白金のような無機化合物類、または、白金または、塩素化白金酸のオレフィン類との複合体類、または、白金の不飽和有機シリコン化合物複合体類、または、白金-硫黄複合体類のような有機白金化合物類の何れでもよい。

当該樹脂の製造に用いられる触媒類は任意の希望方法で加へられる。一成分包装を望むときは、組成物の時期尚早の架橋を妨げるアセチレン系アルコール類などのインヒビター類を含ませたらよい。然し、二成分包装組成物が、商業化されており、一般的に(A)と(B)の混合物に、充填剤を加え、

(3)

特公 昭53-20545

5

または充填剤を加えぬものが第一成分で、(A)と白金触媒との混合物を第二成分としている。これらの両成分は、それから、希望時間又ませ、希望温度迄、一般的には、150℃以上に、加熱により、組成物が硬化される。

上述のように、本発明の樹脂類は、充填剤を用いない場合、優れた衝撃抵抗が得られ、塗料または、塗膜用樹脂類の何れにも使用される。然しながら経済的または、ある場合には、熱的衝撃のふたつの見地から充填剤類を用いることは有効であり、好ましい充填剤としては、グラスファイバー類か微粉化結晶性シリカがよい。

かくして、本発明は(A)及び(B)合計の35乃至65重量%、0.08乃至0.32cmの長さの5乃至25重量%のグラスファイバー類、2乃至8ミクロンの結晶性シリカの10乃至50重量%から成立つことを特徴とする硬化可能な組成物に関する。さらに、より好ましい組成物としては、45乃至55重量%の(A)および(B)合計物、10乃至15重量%のグラスファイバー類、30乃至45重量%の微粉シリカである。本発明に用いられるグラスファイバー類は、0.08乃至0.32cmの平均長のハンマーミルで微粒化されたグラスファイバーが好ましい。0.18cmのファイバー類がより望ましい。これらのファイバー類は、市販されている。より好ましいシリカ充填剤としては、2乃至8ミクロン、より好ましくは、2乃至5ミクロンの範囲の平均粒子径をもつ粉砕された石英である。これらの充填剤類も市販されている。

本発明の樹脂類、(A)及び(B)ともに、該当のクロロシラン類を一諸に加水分解し、ついで、ヒドロキシル含有を減じ、希望粘度へその樹脂をもたらすため、製品の縦線によつて製造するのが最良である。この加水分解と縦線は、一般的に、炭化水素例えば、トルエン溶媒の存在下、遂行する。例えば、トルエン溶媒内の混合クロロシラン類を水に加え、加水分解を完結させ、水層を分離しトルエン層は、向流で水の除去を行いつつ縦線層の存在下還流する。

上述のとおり、本発明の組成物は、とくに電気または、電子工業装置のカプセル化剤に適切である。然し、これらはまた、塗料組成物類やシリコン樹脂類がふつう用いられるような他の用途にも用いられる。

6

本発明の組成物の熱的衝撃抵抗は、次の方法により試験された。試験を加へた樹脂のサンプルは、直径5.08cmのアルミ皿に置き脱気されて、スチールワッシャー(Washer)をささえる力をも

5 つ点迄ゲル化された。外径2.54cm、内径1.1cm、厚み0.16cmで目方が6.6gのワッシャーをゲルの真上で上記の皿の中央へおく。追加量の組成物を、それから皿へ注ぎワッシャーの完全カプセル化を行う。樹脂または、樹脂及び充填剤の全量は25gである。サンプル類は、空気循環炉内で硬化され、室温迄放冷後、皿より取出す。硬化サンプルの破碎温度は、ふたつのテストの各々の間で異なる熱的サイクリングによつて決定する。テスト(Ⅰ)では、サンプルは、16時間、100℃で架橋し、ついで、炉内において、200℃迄加熱する。炉より取出し室温迄放冷する。冷却サンプルは、温度計付容器内へおき、容器を、ドライアイス浴へ浸漬する。このように温度を順次下げ、そのサンプルが、破碎される温度は、その瞬間の温度計をよみ記録する。

テスト(Ⅱ)は、上述のように、ワッシャーのカプセル化を含み、150℃、90分間で、サンプルを硬化する。このサンプルを、架橋炉より取出し直ちに、-50℃又は-75℃の何れかの冷却浴へ沈める。このサンプルを、それから+150℃と-50℃または、-75℃の間を、規定サイクル数、または、分解が生ずる迄サイクルされる。サイクル数を記録する。

下記の当量という言葉は、ベースになる樹脂と、架橋化剤とをSiHとSiビニルの等モル量±10%になるような量で使用されたことを意味である。

次の実施例は、例証を示す中で、追加の特許請求の範囲に述べられている発明を限定するものとして解決されるべきでない。

実施例 Ⅰ

本実施例は、本発明の充填剤のない場合の樹脂の優秀性をアメリカ特許463,732,330で示されている同様の塗料用樹脂との比較で示した。本発明樹脂は、40モル%のモノフェニルシロキサン単位、10モル%のジフェニルシロキサン単位、40モル%のジメチルシロキサン単位、10モル%のフェニルメチルシロキサン単位のベース樹脂(A)から成立つ。用いられる架橋剤(B)は、10モル%のモノフェニルシロキサン単位、35モルのジメ

(4)

特公 昭53-20545

7

チルシロキサン単位、45モル%のメチル水素シロキサン単位と、10モル%のトリメチルシロキサン単位からの共重合体である。

比較としての樹脂は、37.5モル%のモノフェニルシロキサン単位、7.5モル%のモノメチルシロキサン単位、30モル%のジメチルシロキサン単位、20モル%のメチルビニルシロキサン単位と5モル%のトリメチルシロキサン単位の混合物で、これらは35モル%のジフェニルシロキサン単位、55モル%のメチル水素シロキサン単位と10モル%のトリメチルシロキサン単位から成立

つ架橋剤と共に用いる。これらの組成物の各成分は、適量の白金触媒とまぜ、上述のワッシャーのカプセル化に使用する。各サンプルを、つぎに、上述の熱衝撃テスト(I)を行いその結果、本発明樹脂は、-44℃の破壊温度をもつが、いつぼうの比較の樹脂は+150℃であることが判明した。

実施例 2

本実施例のベース樹脂は実施例1、の〔A〕である。本樹脂を下記の架橋剤類と等量にまぜ、どの場合でも、一定量の白金触媒を用い、ベース樹脂と架橋剤の組合わせが、ベース樹脂と架橋剤の50重量%の充填剤、2乃至3ミクロンの結晶性シリカ45重量%、0.08mmのハンマーミルで粉砕の5重量%のグラスファイバーで配合されている。各配合物はそれから上記熱衝撃テスト(II)にかけ、結果は第1表に示す。

本実施例は、ジメチルシロキサンの架橋剤の臨界量を熱的衝撃に關し述べている。

実施例 3

8

* 本実施例は、実施例1の樹脂(A)と架橋剤(B)に、白金触媒と下記組合わせの充填剤を用いてある。各例とも、配合物は熱衝撃テスト(II)に用いられ、そのときの温度サイクルは、+150℃から-75℃である。サンプル(1)は5回のサイクル後でも亀裂を生ぜず、配合(2)は10回サイクルでも亀裂を生じなかつた。

成 分	配合例(1)	配合例(2)
(A)	55	43
(B)	9	7
2~3ミクロン結晶性シリカ	10	37
0.16mmグラスファイバー類	25	12
黒 顔 料	1	1
白 金 触 媒 *	1	1
上記すべての量は重量部	* 0.4%重量の白金含有物	

実施例 4

本実施例は、ジフェニルシロキサンを全々含まぬベース樹脂使用の例である。本実施例のベース樹脂は、40モル%のモノフェニルシロキサン、48モル%のジメチルシロキサン、12モル%のメチルビニルシロキサンの共重合体であつた。用いられた架橋剤は、実施例1の〔B〕であつた。この樹脂と架橋剤は、下記の充填剤に同量まぜ、上記テスト(II)に従い試験したところ、5回目のサイクル迄は、何等の亀裂を生じなかつた。配合は40重量部の樹脂と架橋剤の合計物、2乃至3ミクロン結晶性シリカの47重量部、0.16mmのグラスファイバー類12重量部黒顔料1重量部、白金触媒1重量部であつた。

* 架橋化樹脂はショアD硬度で60であつた。

第 1 表

モノフェニル シロキサン	ジメチル シロキサン	メチル水素 シロキサン	トリメチル シロキサン	サイクル数
35	0	55	10	失敗
10	15	65	10	"
10	20	60	10	"
10	25	55	10	"
10	30	50	10	3
10	35	45	10	3